TONER COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

Patent Number:

JP62184469

Publication date:

1987-08-12

Inventor(s):

MATSUI NORIE; others: 03

Applicant(s):

FUJI XEROX CO LTD

Requested Patent:

☐ JP62184469

Application Number: JP19860025747 19860210

Priority Number(s):

IPC Classification:

G03G9/08

EC Classification:

Equivalents:

JP2086600C, JP8003657B

Abstract

PURPOSE:To obtain the titled composition having excellent properties of fluidity, developing and transferring by globurizing a fine powder part using either a dry method of treating it with a hot air or a wet method of using a solvent.

CONSTITUTION: The binding resin is composed of a natural or a synthetic resinous substance such as a rosin, a phenolic resin and polyvinyltoluene, etc., and has a softening point more than a room temp., for example, <=150 deg.C. The coloring agent is exemplified by carbon black and acetoacetic acid aryl amide type pigment. An agent of giving fluidity is exemplified by a long chain fatty acid such as stearic acid, etc. The fine powder part is obtd. by kneading each components constituting the titled toner and grinding, classifying it. And then, the obtd. fine powder part is globurized by means of the drying method of treating it with the hot air or the wet method of using the solvent. Thus, the titled toner having the excellent fluidity, without occurring an electrostatic coagulation, and having the excellent developing and transcribing properties is obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

19日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

3公開特許公報(A) 昭62-184469

⑤Int Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和62年(1987)8月12日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

❷発明の名称

トナー組成物及びその製造方法

②特 願 昭61-25747

②出 願 昭61(1986)2月10日

②発 明 者 松 井 乃 里 恵 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業 所内

個発 明 者 橋 本 健 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロツクス株式会社竹松事業 所内

砂発 明 者 松 岡 弘 高 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業 所内

砂発 明 者 高 島 絋 一 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロツクス株式会社竹松事業 所内

①出 願 人 富士ゼロツクス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号 社

①代理人 弁理士 大家 邦久

明知中

1. 発明の名称

トナー組成物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1)結着樹脂、着色剤及びその他の添加剤で構成される粉状トナー組成物において、トナー組成物の微粉部分が球形化されていることを特徴とするトナー組成物。
- 2)トナー組成物の微粉部分がトナー組成物を 分級処理して得た小粒径部分である特許請求の範 囲第1項に記載のトナー組成物。
- - 4)少なくとも微粉部分が流動性付与剤を含有する特許請求の範囲第1項に記載のトナー組成物。
- 5)結替樹脂、着色剤及びその他の添加剤で構成される粉状トナー組成物を、所定の粒径にて小粒径部と大粒径部分とに分級し、小粒径部分のトナー組成物を球形化処理した後、その小粒径部分のトナー組成物を前記大粒径部分のトナー組成物

と混合することを特徴とするトナー組成物の製造方法。

- 6) さらに小粒径部分に流動性付与剤を含有させる工程を含む特許請求の範囲第5項に記載のトナー組成物の製造方法。
- 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、電気的潜像や磁気的潜像等の可視化、あるいは潜像形成を行う事なく、直接電気信号等に対応した画像の形成に使用するトナー組成物及びその製造方法に関する。

[従来の技術]

電気的潜像の形成法は従来周知であり、例えば電子写真法においては、通常光導電体層を帯電させた後、原稿に基いた光像を照射し、光照射部分の静電荷を減少または消滅させて静電潜像を形成する。

次いで、この潜像をトナーと呼ばれる現像剤で 現像する。周知の如く、現像剤は湿式現像法と乾 式現像法に大別できるが、前者は臭気、収扱い性、 安全性等に問題があり、近年、乾式現像法が主流となっている。

乾式現像法に関しては、各種の材料、方法が提案されているが、一般に現像剤の構成に基いて、一成分現像法と二成分現像法の2種類に分類することが多い。一成分現像法とは、画像形成を基本的にトナー粒子のみで行うものであり、また二成分現像法とはキャリアとトナーからなる現像剤を用いて画像形成を行うものである。

[発明が解決しょうとする問題点]

従来の一成分現像剤、二成分現像剤共、トナーの平均粒径はほぼ10~20μ程度であり、分級等により微粉部分を比較的少なくした粒度分布を有するものが用いられている。

これは、たとえば二成分現像剤の場合、トナー中の微粉が多いとキャリアがトナーにより汚染され現像剤の劣化が早くなること、キャリアとトナーの混合性が悪く画質にムラが発生しやすいこと、微粉トナーは帯電量が不安定で、キャリアから遊戯しやすく、現像機だけでなく、複写機内部を汚

以下の微粉を多く含む粒度分布の広いトナーを使用して、画質を改善することは実際上極めて困難であった。

このようにトナーの做的化は有効な手段である ことが知られているにもかかわらず、実施されて いないのが実情である。

従って、本発明の目的は、微粉成分を多く含有し、粉体流動性に優れたトナー和成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、原稿に忠実な解像度の高い画質と、色再現性の良好なピクトリアルカラー 複写画像を得ることのできるトナー組成物を提供 することにある。

本発明の他の目的は、環境及び経路変化に対して安定した画質を提供できるトナー組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、長時間使用後も複写機内 部を汚染しないトナー組成物を提供することにあ る。

本発明の他の目的はどの様な現像、転写、クリ

染する原因となること、トナーによって可視化された像を紙等へ転写した後、感光体に残留したトナーを除去する工程において、微粉が除去されにくく、感光体を汚染し、画質を低下させると同時に、感光体の寿命も短くすることなど多くの欠点があることによる。

また、一成分現像剤の場合でも、微粉が多いと 現像機のトナー留りから現像スリープ上へのトナ 一の搬送性が悪く、さらにスリープ上でのトナー 層の形成性も劣ることから現像性が著しく低下す る。この外にも複写機内及び感光体の汚染等、二 成分現像剤と同様の欠点を有していた。

原稿に忠実な、高解像度のモノクロ複写画像や 色再現性の良好なピクトリアルカラー複写画像を 得るためには、基本的にはトナー粒子の粒径を小 さくすれば良いことは周知である。

しかしながら、前述のように徴約トナーは取扱いが難しく、さらにトナーの特性に対して微粉トナーが及ぼす影響は大きく、平均粒径が小さなトナー、あるいは平均粒度は大きくても粒径5 μ π

ーニング、定着プロセスに対しても良好かつ安定 した画像を形成成しうるトナー組成物を提供する ことにある。

本発明の更に他の目的は前記トナー組成物の製造方法を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明者等は鋭愈研究を重ねた結果、トナー 相成物の小粒径部分が球形化処理され、更に必要 により流動性付与剤を含有するトナーにより前記 の目的が達成されることを見出し本発明を完成し た。

すなわち、トナー組成物の微粉部分を球形化することによりキャリアとの接触が均一になり、トナー表面上の帯電も形状に依存せず均一かつ安定となる。このため、現像性の向上が計られ、さらには遊削トナーが減少することになるので複写版内部の汚れも減少する。

また、一成分磁性トナーにおいては、微粉トナーから磁性粉の脱離が発生しやすいが球形化により、磁性粉が内部にとり込まれやすくなり、磁性

粉の露出が抑えられ、磁性粉の脱離も防止できる ので画質汚れ等の欠陥も減少する。

更に、定着性と製造性、特に粉砕性を向上させ るため、従来比較的分子のの小さい樹脂を用いた り、分子量分布が広く、低分子園成分をかなり含 有する樹脂を用いたトナーも製造されているが、 混錬、粉砕により得られたトナーには、微粉トナ ーが比較的多く含有されているため、これを分級 によりとり除いていた。また做粉トナーには粘着 性の強い低分子量成分が多く含有されている場合 が多く、不定形の微粉トナーを多く含有するトナ ーを用いると感光体へのトナー付着が発生しやす かった。しかし徴粉トナーを球形化し、流動性付 「与剤を添加することによって、これらの問題はす べて解決される。これは形状が球形になることに、 より感光体との接触面積が減少すると共に、流動 性付与剤の効果もあって流動性がかなり向上する ために、固着防止ができるようになることによる。

この様に、微粉の欠点であった種々の問題点を微粉部分を球形化することと流動性付与剤の含有

良好なカラー再現を得るためには、結葛樹脂として数平均分子量(Mn)が約1000以下の結5種間成分を含有することが望ましい。壁量平均分子量(Mw)は、画像形成システムとして採用される定着方式や現像剤を繰返し使用する際の安定性等の観点から決められる。

トナーの力学強度を高めたり、ヒートロール定 着時の定着温度許容幅を広げたりすることが望ま により解決したために、微粉を使うことが初めて 可能となった。これにより細線、網点等の解像性 が向上し、原稿に忠実な複写画像を得ることがで きる。

また、カラー原稿についても原稿に忠実にトナーが現像されるようになり、促色による色再現性 も向上するようになった。

本発明のトナー組成物に用いられる結範樹脂は特に限定されないが、基本的には天然及び合成の 樹脂状物質で軟化点が室温以上、約150℃以下 のものが選ばれる。特に種々の目的により二種以 上の樹脂を混合して用いても良い。

結着樹脂としては、例えばピニルトルエン、αーメチルスチレン、クロルスチレン、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、躍換体の単独 重合体や共重合体:メチルメタクリレート等の ルメタクリレート、プチルメタクリレート等の タクリル酸エステル類及びメタクリル酸、メチル アクリレート、エチルアクリレート、プチルアクリレート、アクリレート、アクリレート、プチルアクリレート。

れる場合は、重型平均分子量(MW)が約100 000以上の高分子量樹脂成分や架橋樹脂成分を トナー結智樹脂成分として含有させるのが良い。

なお、前記架橋樹脂の架構結合は、必ずしも共 有結合ではなく、イオン結合やその他の2次結合 であってもよい。

共重合体を結婚樹脂として用いる場合、その共 重合体はランダム共重合体の外、用途に合わせて、 交互共重合体、グラフト共重合体、プロック共重 合体、和互貫入型共重合体等の共重合体様式を適 宜選択して用いる。また、2種以上の結婚樹脂 分を混合して用いる場合は、溶融混合、溶液混合、 エマルジョン混合等の機械的混合の外、結婚樹脂 成分の製造時に共存重合、多段重合法等で混合し てもよい。

また、帯電制御剤を添加してもよい。

正帯電性制御剤の場合は、四級アンモニウム塩 その他、塩基性、電子供与性の有機物質、負帯電 極制御剤の場合は、含金属染料等の金属キレート 類、酸性もしくは電子吸引性の有機物質等を用い ることが出来る。この外、金属酸化物等の無機粒子や前記有機物質で表面を処理した無機物質を用いてもよい。これら帯電制御剤はトナー結着樹脂中に添加混合して用いてもよく、またトナー粒子表面に付着させた形で用いてもよい。

また、負鉛電極を結着樹脂成分に付与する場合は、メタクリル酸、アクリル酸、ケイ皮酸、無水マレイン酸、ピニルスルホン酸や含フッ素アクリレート、含フッ素メタクリレート等の電子吸引性単型体成分を含む結着樹脂を用いればよい。酸系の単型体を用いる場合も対カチオンを付加し、塩橋造を取らせてもよい。

酸アリールアミド系シスアソ黄颜料、C. J.
Solvent Yeilow19、同77、同79、C. J.
Disperse Yellow164等の黄顔料、C. I. Pigment Red48、同49:1、同53:1、同57:1、同81、同122、同5等の赤もしくは紅質料、C. I. Solvent Red49、同52、同58、同8等の赤系質料、C. I. Pigment Blue15:3等順フタロシアニン及びその誘導体、変性体等の背系染質料、C. I. Pigment Green7、同36(フタロシアニンーグリーン)等の緑色質料などの有機染質料である。

これら染顔料は単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。また、これら染顔料表面を 界面活性剤、シランカップリング剤等のカップリング剤、高分子材料で処理したものや高分子染料 あるいは高分子グラフト顔料を用いてもよい。

更にまた、本発明のトナー組成物においてはト ナー粒子の流動性、帯電性、現像性、転写性、保 一般に着色剤として用いる染質科はトナーの帯 電性に大きな影響を及ぼすので本発明における前 述の有機類や、顔料粒子表面を結着樹脂成分や、 上述の帯電制御剤などで予め処理してからトナー 中に添加してもよい。更にまた、固体電解質、高 分子電解質、電荷移動錯体、酸化スズ等の金配酸 化物等の導電体、半導体、或いは強誘電体、磁性 体等を添加して、トナーの電気的性質を制御する ことができる。

存安定性を一層改善するために、或いは光導電休 表面へのトナーのフイルミングを防止し、トナー のクリーニング性を向上させるために、トナー粒 子と共に混合して使用する流動性付与剤を外部添 加剤として併用しても良い。

流動性付与剤としては、本発明の目的には粒径 約10mμ~100mμ程度の微粒子が都合よい。 トナーへの添加量は0.05~10重量%、好ましくは0.1~3重量%が適当である。

本発明によるトナー組成物は以下のようにして 製造される。

トナー組成物を構成する各成分を混練、粉砕して所定の粒度のトナーとする。なお、トナーの平均粒度及び粒度分布は従来のトナーと同様でもよいが、画質の改善の点からは平均粒度 d 50 が 2 0 μ m 以下のトナーが望ましい。特に平均粒度 d 50 が約5 μ m から約15 μ m であり、粒度 2 5 μ m 以上の粗粉トナーの含有率が約10%以下、粒度5 μ m 以下の微粉トナーが約8%以上の粒度分布を有する微粉トナーもしくは微粉トナー含有量の多いトナーが望しい。

次いで所定の粒径で、すなわち5 M m、好ましくは10 M mで分級して粗粉部分と微粉部分とに分ける。

次に微粉部分を球形化処理する。

球形化の方法としては、熱風で処理する乾式法、 溶剤を使用する湿式法のいずれでもよい。

また、流動性付与剤は熱風処理する前に付着させておいて、熱風で球形化と同時に固着させても良い。

さらに超微粉や粗大粒子を除去する必要がある 場合は、熱風処理する前でも後でも、またはその 両方で分級を行なうことができる。

[発明の効果]

前述の様な構成を有する本発明のトナー組成物は静電凝集を起したりすることなく、流動性に優れ、現像、転写性共に良好である。すなわち、ベタ黒像、破像、中間像は程良く、非画像、中間像は程良く、非画像の現象も、ほどの現象をある。また、正転像、反転像、どちらでも関いない。また、正転像、反転像、どちらでも特に選択性は認められない。更に、トナーを反復に足しても画質は安定であり、経時変化は観察されない。

なお、本発明のトナー組成物は必ずしも一種の トナーのみで構成する必要はなく、二種以上のト ナーの混合物としても使用することができる。又 乾式法では、分級した微分粒子が互に凝集しないような一次粒子の状態で熱風中に分散して吹き込んで球形化する。

また、粉砕後分級せずに熱風処理することも可能であり、この場合も材料の種類、粒度、一次粒子への分散、さらに処理条件を選択することによって、特定の粒径以下の微粉部分のみを選択することができる。このように熱処理により球形化する方法が簡便かつ汚染も少なく好いのか、この外、湿式スプレイドライ法、乳化質合法、懸濁重合法、分散壁合法等の方法でトナーを球形化してもよい。

なお、本発明でいう球形化とは必ずしも粒子表面が平滑な真球を意味するものではなく、見山上球形であればよく、トナー粒子表面に、極めて微小な凹凸を有していてもさしつかえない。

所望により添加される微動性付与剤は、熱風処理等により球形化した微粉部分に対してのみ添加してもよく、またトナー全てに混合添加しても良い。

キャリア粒子と組合せて二成分現像剤として、使 用することもできる。

又、トナー中に磁性粉を混入し、磁性トナーとして用いる場合は電気的潜像の外、磁気的潜像やその他磁気信号に対応して、現像を行うことも可能である。

[実施阴]

以下に本発明を比較例及び実施例により説明 するが、もちろん本発明は、これらの例によって 限定されるものではない。

実施例1

ポリエステル樹脂

(分子量約5000) 93重量部 カーボンブラック(キャボット社製、

プラックパールスし) 7重印部を70~90℃で7分間溶融泥練し、冷却後粉砕して平均粒度 d 50が9 μ m、25 μ m以上の組粉が5重量%、5 μ m以下の微粉が13重量%のトナー粒子を得た。 このトナーをカットポイント7 μ m として関力式分級機にて微粉と組粉とに分

級した。微約トナーのみを一次粒子に分散した状態で吹き込み、トナーと熱風がぶつかる簡所での湿度が約180℃になるように調整した熱風にあて、球形の微粉トナーとした。この球形化光型でれた微粉トナーに約80種風%の割合で、先とりが表した。この粒度分布は分級する前とほとんど同じであった。また粉体圧縮率をパウダーテスター(細川鉄工所社製)にて測定したところ35%を示した。

さらに、このトナーを平均粒径80μmの球状フェライト粉とトナー濃度が3重量%になる、トナーの帯電量を測定したところー13μc / gであった。この現像剤を用いて富士ゼロックス保す会社製2300複写機で両質を評価したところも組入では175線を再現し、線形現では175線を再現し、さらに1万枚後も解像度の低下はなく、地汚れもない画質が得られ、複写機内部の汚れもほとんどなかった。

実施例2

スチレンープチルメタクリレート共重合体 (数平均分子量約7000) 93重量部 カーボンフプラック 5重量部 ニグロシン 2重量部

をローター回転型混練機で10分間溶融混練し、 冷却後粉砕し、平均粒径12μπのトナーを得た。 25μπ以上の組粉は5重量%であり、かつ5μ π以下の微粉は10重量%であった。このトナー を実施例1と同様の方法にて分級したのち做粉を 熟風にて球形化処理し、先に分級した組粉を混合 し、アミン系処理シリカの微粉末を0.8重量部 混合付替させてトナーとした。粉体圧縮率を測定 したところ33%を示した。

さらに、平均粒径80μπのフッ素樹脂をコートした球状フェライトとトナー濃度が3重異部になるように混合し現像剤とした。

トナーの帯電量は+16µc / gであった。この現像剤を富士ゼロックス株式会社製2300複写機を改良し、負帯電性の有機感光体を用いた複

比较例7

実施例1と同じ組成の成分を混練、勤砕後、 同様の粒度分布を有するトナー粒子を得た。分級 及び球形化処理は行なわず、シリカの微粉末を1 望量%混合付着させてトナーとした。

実施例1と同様の方法にて、粉体圧縮率を測定したところ、48%を示し、見掛上の流動性も得った感じで良くなかった。

さらに、このトナーを平均粒径80μmの球状フェライトとトナー機度が3壁風%になるように混合して、現像剤とした。プローオフ法にてトナーの帯電優を測定したところ、一11μc /gであった。

この現像剤を用いて富士ゼロックス株式会社製2300被写機で画質を評価したところ、現像剤の流動性が悪く、強度ムラがあり、転写性もあまり良くないため、画質全体の譲度も低かった。さらにトナーを補給した場合も、キャリアの球状フェライト粒子との混合性が悪く、約2000枚頃から濃度低下の激しい画質どなった。

写機にて画質を評価したところ、網点再現では 175線を再現し、線再現では16ラインペア/ mまで再現し、原稿に忠実な画像であった。

比较例2

実施例2と同様の組成の成分を溶融遅繰した 後、冷却粉砕後、分級し、平均粒径が13μπ、 25μπ以上の粗粉が7壁風%、5μπ以下の微 粉5重量%の粒度分布を有するトナーを得た。

このトナーにアミン系処理シリカの微粉末を1 重量%混合付着させて粉体圧縮率を測定したとこ ろ39%を示した。

このトナーを平均粒径80μmの球状フェライトとトナー放度が3重量%になるように混合して、現像剤とした。トナー帯電量をプローオフ法にて測定したところ+12μc /gであった。

この現像剤を富士ゼロックス株式会社製230 0複写機を改良し、負帯電性の有機感光体を用いた複写機で画質評価したところ、線再現、網点刊現性共、従来の現像剤と同程度で、あまり解像力は高くなかった。

実施例3

実施例1と同様の組成の成分をローター回転型混錬機で10分間溶融泥練し、冷却後、粉砕し、平均粒径d50が7.2μπ、25μπ以上の組粉が1距量%以下、5μπ以下の微粉が40重量%のトナー粒子を得た。

このトナーをカットポイント5µmとして、風力式分級機にて微粉と粗粉とに分級した。微粉トナーのみを一次粒子に分散した状態で吹き込み、トナーと熱風がぶつかる箇所での温度が約180℃になるように調整し熱風に当てて、球形の微粉トナーとした。この球形化処理された微粉トナー50重量部に対して、先に分級して得た粗粉を50重量部混合した後、シリカの微粉末を1.

さらに、このトナーを平均粒径 B O μ m の球状フェライト 別とトナー 激度が 3 距 5 %になるように混合して現象剤とした。

2 重量%混合付着させて、トナーとした。粉体圧

縮率は37%を示した。

プローオフ法にてトナーの沿電風を測定したと

と同じ方法にて球形化処理した。シリカの微粉末を1、2重量%混合付着させてトナーとした粉体 圧縮率は29%を示し、流動性は見掛上非常に良かった。

さらにこのトナーを平均粒径80μmの球状フェライト粉とトナー濃度が3重量%になように混合して現象剤とした。プローオフ法によりまで、一つの帯電量を測定したところ、一13μç ノスストであった。この現像剤はで画質を評価したところの投資をでは良好な画質であったが、そのほのでは良好な画質であったが、その時の間であった。また、この時の帯電量を測定したところー3μc ノ g とかなり低下したのことが判った。

代理人弁理士(8108)大家邦久



ころ、-14μc/gであった。この現像剤を富士ゼロックス株式会社製2300複写機で画質評価したところ網点再現では175線を再現し、線再現では16ラインペア/皿まで再現し、原稿に忠実な画像であった。

比较例3

実施例1と同様の組成の成分を溶融混練し、 冷却粉砕後、実施例3と同様の粒径のトナーを得 た。球形化処理をせず、シリカの微粉末を1.2 重量%混合付替させて粉体圧縮率を測定したとこ ろ49%と示した。また、見掛上の流動性も実施 例3より劣った。

このトナーについて実施例3と同様の方法で、 画質を評価したところ、強度ムラがあり、さらに 非画像部にもトナーの付着があって全体に汚れた 画質であった。この様な状態は複写枚数の増加に 従って、増大した。

比較例4

実施例3と同様にして得た平均粒径7.2 ルmのトナー粒子を分級せず、全粒子を実施例3